

**Производные от поперечной и продольной поляризуемостей
по межъядерному расстоянию (в α_0^2)**

Молекула	Источник	α'_{xx}	α'_{zz}
H_2^+	Наш расчет { I	1.06	6.77
		1.04	6.84
	[1] { Вариант А	1.11	6.96
		1.36	12.32
	[7] { Вариант А	1.11	6.78
		1.21	7.21
[8]	1.13	7.21	
[9]	1.15	7.31	
H_2	Наш расчет	3.20	6.10
	[10]	3.64	7.30
	[11]	3.22	6.38
HeH^+	Наш расчет	0.53	1.88
	[10]	0.47	1.38
He_2^+	Наш расчет	0.21	1.08

2. Для H_2^+ наши результаты хорошо согласуются с результатами других работ, кроме варианта Б из [1]. Последнее объясняется неудачным выбором в варианте Б зависимости волновой функции от межъядерного расстояния, что отмечалось и в [1].

3. Для H_2 результаты наших расчетов (использовалось 7 базисных функций) очень близки к результатам [11], где было использовано 88 базисных функций, в то время как расчет в [10] приводит к худшему совпадению производных. Данных других авторов по HeH^+ и He_2^+ недостаточно для получения однозначных выводов.

В заключение отметим, что в сочетании с методом Танга—Альбрехта метод оптимизированных поворотов конечного базиса дает систематическую и однозначную процедуру, которая легко сочетается с расчетами других дифференциальных характеристик — силовых постоянных молекул [2, 3] в единой программе. Все это делает, на наш взгляд, описанную выше методику перспективной как для двух-, так и для многоатомных молекул.

Литература

- [1] J. Tang, A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 49, 1144, 1968.
- [2] А. Я. Пауно. Изв. вузов, физика, № 8, 59, 1975.
- [3] А. Я. Пауно, В. Н. Глушков. Препринт ИТФ-76-60Р, Киев, 1976.
- [4] М. А. Ковнер, А. Ю. Слепухин. В сб.: Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии, 224. «Наука», Новосибирск, 1975.
- [5] M. E. Schwartz, L. J. Schaad. J. Chem. Phys., 46, 4112, 1967.
- [6] Г. Бете, Э. Солпигер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. Физматгиз, М., 1960.
- [7] R. P. Bell, D. A. Long. Proc. Roy. Soc. (London), A203, 364, 1950.
- [8] A. Rahman. Physica, 19, 145, 1953.
- [9] R. P. McEachran, S. Smith, M. Cohen. Canad. J. Chem., 52, 3463, 1974.
- [10] R. F. Stewart, D. K. Watson, A. Dalgarno. J. Chem. Phys., 65, 2104, 1976.
- [11] W. Kolos, L. Wolniewicz. J. Chem. Phys., 46, 1426, 1967.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1976 г.
В окончательной редакции 12 января 1978 г.

УДК 539.194.01

**О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
НА СКОРОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА**

Ю. И. Лысков

Важной разновидностью релаксационных процессов в больших молекулах являются электронные перегруппировки, происходящие в молекуле при возбуждении [1]. Они должны влиять на скорость безызлучательных переходов, приводящих к дез-

активации возбужденного состояния. В [2] получено общее выражение для константы скорости безызлучательного перехода из состояния, возникающего в результате быстрой электронной перегруппировки. Вывод [2] произведен в рамках теории линейного отклика по методу, развитому в [3], с использованием гармонического приближения для ядерных колебаний. В данной заметке проводится численный расчет константы скорости соответствующего безызлучательного перехода по формуле, получающейся из общего выражения (21) работы [2]. При расчетах подбирались значения параметров, позволяющие выяснить особенности влияния электронной перегруппировки на скорость безызлучательного перехода.

Исходным является соотношение (21) работы [2]

$$\begin{aligned}
 k_{\alpha} = & \frac{|I_{\alpha\alpha'}|^2}{\hbar^2 \beta \langle N_{\alpha} \rangle} \int_0^t dt' \int_0^{\beta} d\lambda Z_0^{-1}(\omega_q^{\alpha}) Z_0(\omega_q^{\alpha'}) \exp \left\{ \lambda (\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha'}) - \frac{i(t-t')}{\hbar} (\xi_{\alpha} - \xi_{\alpha'}) + \right. \\
 & + i \sum_q (\gamma_q^{\alpha})^2 (t' \omega_q^{\alpha} - \sin \omega_q^{\alpha} t) - i \sum_q (\gamma_q^{\alpha'})^2 (t' \omega_q^{\alpha'} - \sin \omega_q^{\alpha'} t) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_q [(a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'})^2 (e^{-\lambda \hbar \omega_q^{\alpha} + i \omega_q^{\alpha} (t-t')} - e^{\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} - i \omega_q^{\alpha'} (t-t')}) - (a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'}) \times \\
 & \times \gamma_q^{\alpha'} (e^{i \omega_q^{\alpha'} t} - e^{-i \omega_q^{\alpha'} t})] + \frac{1}{2} \sum_q \gamma_q^{\alpha'} (a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'}) [e^{\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} - i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} - \\
 & - e^{-\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} + i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} - e^{\lambda \hbar \omega_q^{\alpha} + i \omega_q^{\alpha} t'} + e^{-\lambda \hbar \omega_q^{\alpha} - i \omega_q^{\alpha} t'}] + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_q \gamma_q^{\alpha} \left\{ e^{\beta \hbar \left[\omega_q^{\alpha} - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^{\alpha} - \omega_q^{\alpha'}) \right]} (e^{-i \omega_q^{\alpha} t'} - e^{i \omega_q^{\alpha} (t-t')}) [(a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'}) (e^{-\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} - i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} + \right. \\
 & + \gamma_q^{\alpha'} (e^{-i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} - e^{i \omega_q^{\alpha'} t'})] - e^{-\beta \hbar \left[\omega_q^{\alpha} - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^{\alpha} - \omega_q^{\alpha'}) \right]} (e^{i \omega_q^{\alpha} t'} - e^{-i \omega_q^{\alpha} (t-t')}) \times \\
 & \times [(a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'}) (e^{\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} - i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} + \gamma_q^{\alpha'} (e^{i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} - e^{-i \omega_q^{\alpha'} t'}))] \left. \right\} - \\
 & - \frac{1}{2} \sum_q \left[\gamma_q^{\alpha} e^{\beta \hbar \left[\omega_q^{\alpha} - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^{\alpha} - \omega_q^{\alpha'}) \right]} (e^{-i \omega_q^{\alpha} t'} - e^{i \omega_q^{\alpha} (t-t')}) (e^{i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} - e^{-i \omega_q^{\alpha'} t'}) + \right. \\
 & + (a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'}) (e^{\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} - i \omega_q^{\alpha'} (t-t')}) \left. \right] \left[\gamma_q^{\alpha} e^{-\beta \hbar \left[\omega_q^{\alpha} - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^{\alpha} - \omega_q^{\alpha'}) \right]} (e^{i \omega_q^{\alpha} t'} - e^{-i \omega_q^{\alpha} (t-t')}) + \right. \\
 & + \gamma_q^{\alpha'} (e^{-i \omega_q^{\alpha'} (t-t')} - e^{i \omega_q^{\alpha'} t'}) + (a_q^{\alpha} - a_q^{\alpha'}) (e^{-\lambda \hbar \omega_q^{\alpha'} - i \omega_q^{\alpha'} (t-t')}) \left. \right] [2\pi (\omega_q^{\alpha'})^2 + 1] \Big\},
 \end{aligned}$$

где

$$\omega_q^{\alpha\alpha'} = \omega_q^{\alpha} + i \frac{t-t' + i\hbar\lambda}{\beta\hbar} (\omega_q^{\alpha} - \omega_q^{\alpha'}), \quad n(\omega_q) = [\exp(\beta\hbar\omega_q) - 1]^{-1},$$

$$\varepsilon_{\alpha} = E_{\alpha} - \sum_q \hbar \omega_q^{\alpha} (a_q^{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_q \hbar \omega_q^{\alpha}, \quad \xi_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} - \sum_q \hbar \omega_q^{\alpha} (\gamma_q^{\alpha})^2,$$

$$Z_0(\omega_q) = \prod_q [1 - \exp(-\beta\hbar\omega_q)]^{-1}.$$

Расчеты проводились по формуле, получающейся в результате отделения действительной части приведенного соотношения. При расчетах вводилась средняя частота колебаний ω_0 и рассматривалось 11 нормальных колебаний с частотами, близкими к ω_0 . Вводились безразмерные величины времени $\omega_0 t$, частоты ω/ω_0 , обратной температуры $\beta\hbar\omega_0 = 3$, энергии $\beta\varepsilon_{\alpha} = \beta\varepsilon_{\alpha'}$, параметра $\lambda' = \lambda/\beta$. Значение параметров $a_{q_i}^{\alpha}$, $a_{q_i}^{\alpha'}$ принималось равным $a_{q_i}^{\alpha} = 0.55 + 0.01i$, $a_{q_i}^{\alpha'} = 0$, $i = 0, 1, \dots, 10$. Просчитаны случаи со следующими наборами параметров:

$$\text{кривая 1} - \omega_{q_i}^{\alpha} = 1.05 - 0.01i, \quad \omega_{q_i}^{\alpha'} = \omega_{q_i}^{\alpha} - 0.0125, \quad \gamma_{q_i}^{\alpha} = \gamma_{q_i}^{\alpha'} = 0;$$

$$\text{кривая 2} - \omega_{q_i}^{\alpha} = 1.2 - 0.04i, \quad \omega_{q_i}^{\alpha'} = \omega_{q_i}^{\alpha} - 0.05, \quad \gamma_{q_i}^{\alpha} = \gamma_{q_i}^{\alpha'} = 0;$$

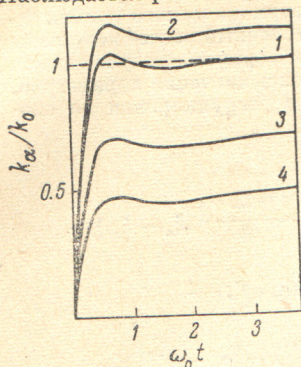
$$\text{кривая 3} - \omega_{q_i}^{\alpha} = 1.05 - 0.01i, \quad \omega_{q_i}^{\alpha'} = \omega_{q_i}^{\alpha} - 0.0125, \quad \gamma_{q_i}^{\alpha} = 0.0005(i+1),$$

$$\gamma_{q_i}^{\alpha'} = 0.00025(i+1);$$

$$\text{кривая 4} - \omega_{q_i}^{\alpha} = 1.05 - 0.01i, \quad \omega_{q_i}^{\alpha'} = \omega_{q_i}^{\alpha} - 0.0125, \quad \gamma_{q_i}^{\alpha} = 0.001(i+1),$$

$$\gamma_{q_i}^{\alpha'} = 0.0005(i+1).$$

Результаты расчета, нормированные на значение k_α для случая 1 в точке $\omega_0 t = 3.75$, приведены на рисунке. Случаи 1 и 2 соответствуют отсутствию перегруппировки. Наблюдается релаксационный



Влияние параметров перегруппировки на константу скорости безызлучательного перехода.

кратное увеличение параметров $\gamma_q^\alpha, \gamma_q^{\alpha'}$ в выбранном интервале значений приводит к почти двукратному снижению k_α (переход от кривой 3 к кривой 4). Расчеты показывают, что при $\gamma_q^\alpha, \gamma_q^{\alpha'} \sim 0.05$ значение k_α уже составляет менее 0.1 от приведенного на кривой 1. Эти особенности весьма интересны с точки зрения изучения свойств безызлучательных переходов.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 32, 252, 1972; 32, 458, 1972; 32, 670, 1972; 32, 880, 1972.
- [2] Ю. И. Лысиков, О. А. Пономарев. *Опт. и спектр.*, 40, 678, 1976.
- [3] S. Fischer. *J. Chem. Phys.*, 53, 3195, 1970.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1977 г.

УДК 539.194.01

О НЕРЕГУЛЯРНОСТИ В СУЖЕНИИ КРЫЛА ЛИНИИ РЭЛЕЯ ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ К КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ РАССЛАИВАНИЯ

И. А. Чабан

Первые результаты по сужению крыла линии Рэлея в расслаивающихся растворах [1] указывали на монотонное сужение крыла с критическим индексом 0.6—0.8. Однако дальнейшее исследование этого явления показало, что при приближении температуры T к критической T_c ширина крыла уменьшается не монотонно, а имеет ступеньки [3, 4]. Кроме того, позднее было обнаружено [4], что деполаризованные линии комбинационного рассеяния, ширины которых (за вычетом независимых от температуры составляющих) определяются тем же механизмом, что и ширина крыла [5-8], также сужаются при приближении T к T_c . В [4] сужение различных деполаризованных линий комбинационного рассеяния наблюдалось в различных температурных интервалах, что указывало на существование нескольких времен релаксации анизотропии, быстро растущих в различных областях температур. Эти времена должны проявляться и в крыле линии Рэлея. Если оставаться на позициях работ [9, 10], то каждое такое время релаксации соответствует определенному тензору анизотропии, и, следовательно, состояние системы описывается соответствующим числом тензоров анизотропии. Ниже будет показано, что при методе обработки спектров, использованном в [3, 4], наличие нескольких тензоров анизотропии, времена релаксации которых изменяются в соответствии с [2], может привести к немонотонности в сужении крыла линии Рэлея, близкой к наблюдавшейся.

Существование нескольких тензоров анизотропии связано, во-первых, с тем, что в двухкомпонентном растворе разные тензоры характеризуют анизотропию, вносимую молекулами 1-й и 2-й компоненты. Эти тензоры получаются при суммировании тензоров поляризуемостей молекул отдельно по молекулам 1-й и 2-й компоненты в элементарном объеме. Поскольку времена поворота молекул 1-й и 2-й компоненты